

(11)Publication number : **60-228593**
(43)Date of publication of application : **13.11.1985**

C09K 11/61
G21K 4/00

(72)Inventor : TAKAHASHI KENJI
NAKAMURA TAKASHI
HOSOI YUICHI

CONSTITUTION: A bivalent europium-activated alkaline earth metal halide phosphor of the formula, wherein MII is Ba, Sr, Ca; X and X' are each Cl, Br, I; $X \neq X'$; A is SiO₂, P₂O₅; $0.1 \leq a \leq 10.0$; $10^{-4} \leq b \leq 2 \times 10^{-1}$; $0 < x \leq 0.2$. A phosphor where A is SiO₂ and $6 \times 10^{-4} \leq b \leq 10^{-1}$ and a phosphor where A is P₂O₃ and $2 \times 10^{-3} \leq b \leq 5 \times 10^{-2}$ are preferred from the viewpoint of instantaneous emission brightness or stimulated emission brightness. A phosphor where $3 \leq a \leq 3.3$ and $10^{-5} \leq x \leq 10^{-1}$ is preferred from the viewpoints of both instantaneous and stimulated emission brightness.

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A) 昭60-228593

⑫ Int.Cl.⁴

C 09 K 11/61
G 21 K 4/00

識別記号

庁内整理番号

7215-4H
6656-2G

⑬ 公開 昭和60年(1985)11月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 蛍光体

⑮ 特 願 昭59-84358

⑯ 出 願 昭59(1984)4月26日

⑰ 発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内
⑰ 発 明 者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内
⑰ 発 明 者 細 井 雄 一 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内
⑱ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 南足柄市中沼210番地
⑲ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

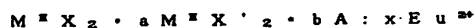
明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体

2. 特許請求の範囲

1. 組成式(I):



... (I)

(ただし、 $M^{\#}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；Aは SiO_2 および P_2O_5 からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化物であり；そして、aは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、bは $10^{-4} \leq b \leq 2 \times 10^{-1}$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物系蛍光体。

2. 組成式(I)におけるAが SiO_2 であ

り、かつbが $6 \times 10^{-4} \leq b \leq 10^{-1}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 組成式(I)におけるAが P_2O_5 であり、かつbが $2 \times 10^{-3} \leq b \leq 5 \times 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

4. 組成式(I)におけるaが $0.3 \leq a \leq 3$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

5. 組成式(I)における $M^{\#}$ がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

6. 組成式(I)におけるXおよびX'がそれぞれ、ClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

7. 組成式(I)におけるxが $10^{-2} \leq x \leq 10^{-1}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の分野〕

本発明は蛍光体に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウムにより賦活されているアルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体に関するものである。

〔発明の背景〕

二価のユーロピウムで賦活したアルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体の一種として、従来より二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体 ($M = \text{FX} : \text{Eu}^{2+}$ 、ただし M は Ba 、 Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 X は弗素以外のハロゲンである) がよく知られている。この蛍光体は、 X 線などの放射線で励起すると近紫外発光 (瞬時発光) を示し、また、 X 線などの放射線を照射したのち可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外発光 (遅延発光) を示すものである。

また、上記の二価ユーロピウム賦活アルカリ土

類金属ハロゲン化物蛍光体は、上記明細書に記載されているようにその X 線回折パターンから、前記 $M = \text{FX} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体とは結晶構造を異にする別種の蛍光体であることが判明しており、 X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると 405 nm 付近に発光極大を有する近紫外乃至青色発光 (瞬時発光) を示すものである。また、この蛍光体に X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち $450 \sim 1000 \text{ nm}$ の波長領域の電磁波で励起すると、近紫外乃至青色領域に発光 (遅延発光) を示す。従って、 X 線撮影などに用いられる放射線増感スクリーン、および蛍光体の遅延性を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として有用なものである。

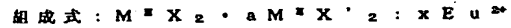
このように有用な蛍光体においても、その瞬時発光輝度および遅延発光輝度は少しでも高いものであることが望まれている。

〔発明の要旨〕

本発明は、 X 線などの放射線を照射したときの瞬時発光輝度の向上した上記の新規な二価ユーロピウム付活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体を提供することをその目的とするものである。

また、本発明は、 X 線などの放射線を照射したのち $450 \sim 1000 \text{ nm}$ の波長領域の電磁波で励起したときの遅延発光輝度の向上した上記の新規な二価ユーロピウム付活アルカリ土類金属ハロ

ゲン化物蛍光体とは別の蛍光体として、本出願人は、下記組成式で表わされる新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体について、既に特許出願している (特願昭58-193161号)。



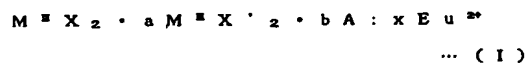
(ただし、 M は Ba 、 Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； X および X' は Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；そして a は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)。

この二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体は、上記明細書に記載されているようにその X 線回折パターンから、前記 $M = \text{FX} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体とは結晶構造を異にする別種の蛍光体であることが判明しており、 X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると 405 nm 付近に発光極大を有する近紫外乃至青色発光 (瞬時

発光) を示すものである。また、この蛍光体に X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち $450 \sim 1000 \text{ nm}$ の波長領域の電磁波で励起すると、近紫外乃至青色領域に発光 (遅延発光) を示す。従って、 X 線撮影などに用いられる放射線増感スクリーン、および蛍光体の遅延性を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として有用なものである。

本発明者は、上記目的を達成するために、上記の新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体について種々の研究を行なった。その結果、該蛍光体に特定量の二酸化ケイ素および/または五酸化リンを添加して得られる蛍光体は、高輝度の瞬時発光を示すことを見出した。さらに、特定量の二酸化ケイ素を添加して得られる蛍光体は、高輝度の遅延発光を示すことを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明の蛍光体は、組成式 (I) :



(ただし、 M は Ba 、 Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； X および X' はいずれも Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり； A は SiO_2 および P_2O_5 からなる群より選ばれる

少なくとも一種の酸化物であり；そして、 a は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 b は $10^{-2} \leq b \leq 2 \times 10^{-2}$ の範囲の数値であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である）

で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体である。

本発明は、上記の新規な二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体に特定量の二酸化ケイ素および／または五酸化リンを添加することにより、蛍光体にX線などの放射線を照射したときの瞬時発光輝度の向上を実現するものである。

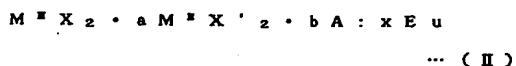
また、上記新規な蛍光体に特定量の二酸化ケイ素を添加することにより、蛍光体にX線などの放射線を照射したのち450～1000nmの波長領域の電磁波で励起したときの輝度発光輝度の向上を実現するものである。

【発明の構成】

本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体は、たとえば、次に記載

フラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記1)のアルカリ土類金属ハロゲン化物、2)の酸化物および3)のユーロビウム化合物を用いて、化学量論的に、組成式(II)：



(ただし、 $M^{\frac{1}{2}}$ 、 X 、 X' 、 A 、 a 、 b および x の定義は前述と同じである)

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調製する。

蛍光体原料混合物の調製は、

i) 上記1)～3)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよいし、あるいは、

ii) まず、上記1)および2)の蛍光体原料を混合し、この混合物を100℃以上の温度で数時間加熱したのち、得られた熱処理物に上記3)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよいし、あるいは、

iii) まず、上記1)および2)の蛍光体原料

するような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

1) $BaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $BaBr_2$ 、 $SrBr_2$ 、 $CaBr_2$ 、 BaI_2 、 SrI_2 および CaI_2 からなる群より選ばれる少なくとも二種のアルカリ土類金属ハロゲン化物、

2) SiO_2 および P_2O_5 からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化物、および

3) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのユーロビウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のユーロビウム化合物、

を用意する。

ここで、上記1)の蛍光体原料としては、少なくともハロゲンが異なる二種もしくはそれ以上のアルカリ土類金属ハロゲン化物が用いられる。また、2)の酸化物としては二酸化ケイ素および／または五酸化リンが用いられる。場合によってはさらにハロゲン化アンモニウム(NH_4X'' ；ただし、 X'' は Cl 、 Br または I である)などを

を溶液の状態で混合し、この溶液を加温下（好ましくは50～200℃）で、減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥し、しかるのち得られた乾燥物に上記3)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記ii)の方法の変法として、上記1)～3)の蛍光体原料を混合し、得られた混合物に上記熱処理を施す方法、あるいは上記1)および3)の蛍光体原料を混合し、この混合物に上記熱処理を施し、得られた熱処理物に上記2)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。また、上記iii)の方法の変法として、上記1)～3)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を乾燥する方法、あるいは上記1)および3)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を乾燥したのち得られた乾燥物に上記2)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。

上記i)、ii)、およびiii)のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機

が用いられる。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は500～1300℃の範囲が適当であり、好ましくは700～1000℃の範囲である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5～6時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性の雰囲気を利用する。一般に上記3)の蛍光体原料として、ユーロビウムの価数が三価のユーロビウム化合物が用いられるが、その場合に焼成過程において、上記弱還元性の雰囲気によって三価のユーロビウムは二価のユーロビウムに変えされる。

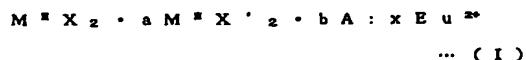
なお、上記の焼成条件で蛍光体原料混合物を一度焼成した後にその焼成物を放冷後粉碎し、さらに再焼成(二次焼成)を行なう方法を利用して

よい。再焼成は、上記の弱還元性雰囲気あるいは窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気などの中性雰囲気下で、500～800℃の焼成温度に0.5～12時間かけて行なわれる。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体を得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって、下記組成式(I)で表わされる本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体が製造される。

組成式(I)：



(ただし、 M^{\equiv} はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； X および X' はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種

のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；Aは SiO_2 および P_2O_5 からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化物であり；そして、aは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、bは $10^{-4} \leq b \leq 2 \times 10^{-1}$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

上記組成式(I)で表わされる本発明の蛍光体において、瞬時発光輝度の向上の点から添加成分としては、二酸化ケイ素(SiO_2)および五酸化リン(P_2O_5)のうちの少なくとも一種が添加されていけばよい。また、輝度発光輝度の向上の点からは、少なくとも二酸化ケイ素が添加されていけばよい。

さらに、瞬時発光輝度あるいは輝度発光輝度の点から、Aが SiO_2 である場合にはその量を表わすb値は $6 \times 10^{-4} \leq b \leq 10^{-1}$ の範囲にあるのが好ましく、Aが P_2O_5 である場合にはb値は $2 \times 10^{-4} \leq b \leq 5 \times 10^{-4}$ の範囲にあるのが好ましい。

また、瞬時発光輝度並びに輝度発光輝度の点か

ら、組成式(I)における $M^{\equiv}X_2$ と $M^{\equiv}X'^{\cdot}_2$ との割合を表わすa値は $0.3 \leq a \leq 3.3$ の範囲にあるのが好ましく、さらに好ましくは $0.5 \leq a \leq 2.0$ の範囲であり、ユーロビウムの賦活量を表わすx値は $10^{-4} \leq x \leq 10^{-1}$ の範囲にあるのが好ましい。

本発明の蛍光体は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて用いられる放射線増感スクリーン用の蛍光体として、あるいは放射線像変換パネル用の蛍光体として非常に利用価値の高いものである。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を限定するものではない。
[実施例1]

臭化バリウム($BaBr_2 \cdot 2H_2O$) 333.2g、塩化バリウム($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) 244.3g、および臭化ユーロビウム($EuBr_3$) 0.783gを蒸留水(H_2O) 800mlに添加し、混合して水溶液とした。この水溶

液を60℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行なった。

次に、得られた蛍光体原料混合物と二酸化ケイ素(SiO_2)1.20gを充分に混合した後アルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて900℃の温度で1.5時間かけて行なった。焼成が完了した後、焼成物を炉外に取り出して冷却した。このようにして、二酸化ケイ素が含有された二価ユーロビウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体($\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 0.02\text{SiO}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$)を得た。

さらに、二酸化ケイ素の量を $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2$ 1モルに対して0~1.0モルの範囲で変化させることにより、二酸化ケイ素の含有量の異なる各種の二価ユーロビウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体($\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot b\text{SiO}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$)を得た。

次に、実施例1で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した時の瞬時発光輝度、お

り、粉末状の五酸化リンが含有された二価ユーロビウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体($\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 0.02\text{P}_2\text{O}_5 : 0.001\text{Eu}^{2+}$)を得た。

さらに、五酸化リンの量を $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2$ 1モルに対して0~1.0モルの範囲で変化させることにより、五酸化リンの含有量の異なる各種の二価ユーロビウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体($\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot b\text{P}_2\text{O}_5 : 0.001\text{Eu}^{2+}$)を得た。

次に、実施例2で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した時の瞬時発光輝度を測定した。その結果を第2図に示す。

第2図は、 $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot b\text{P}_2\text{O}_5 : 0.001\text{Eu}^{2+}$ における五酸化リンの含有量(b値)と瞬時発光輝度との関係を示すグラフである。

第2図から明らかなように本発明の $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot b\text{P}_2\text{O}_5 : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は、b値が $10^{-2} \leq b \leq 10^{-1}$ の範囲にある場合

よび管電圧80KVpのX線を照射した後、半導体レーザー光(780nm)で励起した時の輝度発光輝度を測定した。その結果を第1図にまとめて示す。

第1図において実線は $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot b\text{SiO}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$ における二酸化ケイ素の含有量(b値)と瞬時発光輝度との関係を示すグラフであり、点線はb値と輝度発光輝度との関係を示すグラフである。

第1図から明らかなように本発明の $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot b\text{SiO}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は、b値が $10^{-2} \leq b \leq 2 \times 10^{-1}$ の範囲にある場合に瞬時発光輝度および輝度発光輝度が向上する。特に、b値が $6 \times 10^{-2} \leq b \leq 10^{-1}$ の範囲にある蛍光体は高輝度の瞬時発光および高輝度の輝度発光を示す。

[実施例2]

実施例1において、二酸化ケイ素の代りに五酸化リン(P_2O_5)2.84gを用いること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことによ

に瞬時発光輝度が向上する。特に、b値が $2 \times 10^{-2} \leq b \leq 5 \times 10^{-2}$ の範囲にある蛍光体は高輝度の瞬時発光を示す。

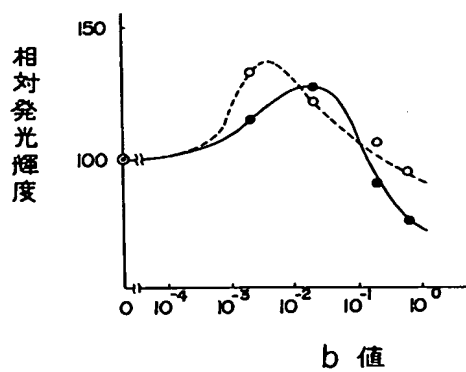
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体の具体例である $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot b\text{SiO}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体におけるb値と瞬時発光輝度との関係(実線)、およびb値と輝度発光輝度との関係(点線)を示すグラフである。

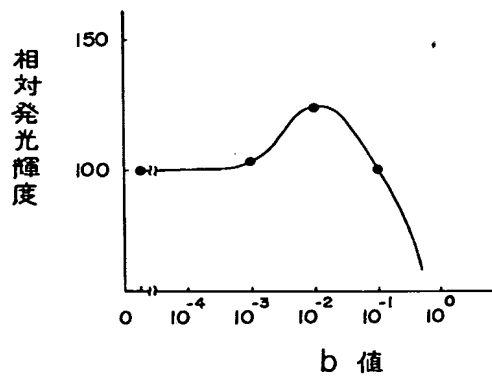
第2図は、本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体の具体例である $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot b\text{P}_2\text{O}_5 : 0.001\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体におけるb値と瞬時発光輝度との関係を示すグラフである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社
代理人 弁理士 柳川 滋男

第 1 図



第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.